

陸成マンガンノジュール

—その形状・鉱物学的・地球化学的特徴—

野原昌人* 大城逸朗**

1. はじめに

琉球列島の島々の表層土壤一一般に、地元ではマージ（真地）と呼ばれ、暗褐色一褐色一赤褐色を呈す一中又は表層に、直径数mm～数cmの球状～橢円体状のマンガンと鉄の酸化物が存在することは、海洋底、とりわけ深海底の鉱物資源として注目を浴びているマンガンノジュールの研究、資源開発と共に、多くの研究者の興味をひきつづある。しかしながら、量的に少ないと、その資源的価値が深海底産ノジュールに比べて未知であることも手伝って、陸成マンガンノジュール（厳密には“陸成”と断言するのは問題点もあるが、小論では“海成”に対する用語として使用する）に関するまとまった地質学的・鉱物学的・地球化学的研究報告は皆無であるといって過言でない。わずかに、学会で二～三の断片的な報告がなされているにすぎない。

筆者等は先に（大城・野原、1976），沖縄本島とその周辺諸島に产出するマンガンノジュールの産状・形態およびその包含層についてあらましを報告した。そこで明らかになったことは、マンガンノジュールと琉球石灰岩との密接な関連性であった。すなわち、沖縄本島南部、中部の琉球石灰岩域の、いわゆる島尻マージのみにマンガンノジュールは产出し、他方、国頭マージと呼ばれる本島中～北部に分布する中・古生層上の赤褐色土壤中又はその表層には胚胎しない。同じことは本島以外の島々でも観察され、久米島のように島の東西で、下層部の特徴を反映して、ノジュールの分布、产出域が対照的な所すらある。

一方、海洋性マンガンノジュールの分布は太平洋に限ってみる限り、赤粘土域と呼ばれる赤道をはさむ 10° ～ 25° 以内に濃集する。随伴堆積物の種類も石灰質軟泥（Calcareous ooze）、珪質軟泥（Siliceous ooze）、石灰質-珪質粘土（Calcareous-siliceous clay）、珪質粘土（Siliceous clay）と変化に富む。更に、化学組成の面でも多くの類似点がある反面、著しく異なる側面も有する。

小論では、海成マンガンノジュールとの対比から、琉球石灰岩上に产出するマンガンノジュールの形態、内部構造、鉱物組成および化学組成の特性を明らかにし、合わせて、陸・海成マンガンノジュールの成因を探るまでの基礎資料として、それらの概要をまとめた。

本稿をまとめるにあたり、調査に便宜をはかつてもらった県立博物館外間正幸館長をはじめとする職員の皆様、および図表作成に御協力いただいた折原千佳子嬢に厚くお礼を申し上げる。

2. 陸成マンガンノジュールの産状・形態

先にふれたように、沖縄諸島に分布するマンガンノジュールは新生代第三紀鮮新世の島尻層群、（青灰色シルト質粘土を主とし、砂岩・凝灰質砂岩の互層からなる）を、不整合に覆う第四紀洪積世中～後期の琉球石灰岩上の無層理土壤の表層又は内部に产出する。琉球石灰岩は造礁性サンゴなどの浅海堆積物から構成され、同石灰岩の分布は沖縄本島南部から中部一帯、本部半島周辺部、久

* (のはらまさと 工業技術院地質調査所)

** (おおしろいつろう 学芸員)

米島西部、宮古島、与那国島などの島々に広範囲にわたる。本島における琉球石灰岩は下位から那覇石灰岩、読谷石灰岩、それに牧港石灰岩に三分される。

親ヶ原赤毛においては、中～粗粒の有孔虫殻からなる那覇石灰岩が分布し、これは約2mの厚さの赤褐色粘土質土壤に不整合に覆われている。ノジュールは径～5mm位で、球状又は板状をなす。中には角板状で5cmの大きさに達するものもある。表層下20cmまではマイクロノジュールを含む径5mm位のが存在するが、一般には表面又はその近辺に濃集する。土壤のしまった（粘性の高い）部分よりも、くずれやすい部分に濃集する傾向にあり、中層（しまった部分）には角ばった2～3mmのノジュールが分布する。

読谷村大木を中心とする楚辺、赤犬子、喜名、都屋は読谷石灰岩上の土壤中に層状に密集して分布するマンガンノジュールの模式的な露頭である（図1）。表層土壤は厚さ1.8m程で、マンガン



図1 球状～橢円球状マンガンノジュール、スケールは1目盛
1cm (上) 読谷村喜名産 (下) 読谷村楚辺産

マンガンノジュールは琉球石灰岩の凹凸地形を埋めるようにして分布する黒褐色～赤褐色の土壤表面又は層内に径5mm前後の大さで産出する（図2、3）。表層下20～30cmまでは黒褐色でその下位は赤褐色を呈し、ノジュールの大部分は前者に濃集する。しかし、ある部分では下部（約150cm）近くまで、径数mmのマイクロノジュールの濃集が観察される。石灰岩と赤色土壤との接触部は赤褐色を帯び、非常に軟質で泥っぽくなっている。石灰岩にできた小さい窪みを満たす土壤中には径2～3mm前後のマイクロノジュールが無数にふくまれる。



図2 代表的な琉球石灰岩とマンガンノジュール包含層との関係。ノジュール包含層との境界部の石灰岩は風化が進み軟質化している（本部町豊原）

ノジュールは地表面から約30cmの所に約15cmの厚さで密集し、そこから約80cmの深さまではノジュールのサイズが次第に小さくかつ量的に少なく、斑点状に分布する。しかし、それ以深ではみられない。形態は大部分球状で、直徑1～2.5cmと南部域に比べて大きい。下部石灰岩と上部土壤との境界域は鉄・マンガンで鉛染されて黒っぽい。

本部半島一帯は、地表面を一面真黒くなるくらい覆っているマンガ

ンノジュールの宝庫である。マンガ

ンノジュールは本部町豊原と隣接する今帰仁村崎山や北方古宇利島にも産する。今帰仁村崎山産のノジュールは海拔20mに分布する那覇石灰岩上の赤褐色土壤に含まれ、概して他の地域に比べて大きい（2cm）。近くの国

頭礫層を伴う赤色土壌中には産しない。

沖縄本島の約80km西方沖に位置する久米島には、海拔約40mの地形面をつくるヤジャーガマ石灰岩、約25mの大原石灰岩から構成される琉球石灰岩が分布する。マンガンノジュールは島の西端（仲泊から仲地を経て具志川を結ぶ線）に限られ産出する。ヤジャーガマ石灰岩は中～粗粒の有孔虫殻砂を基質に、枝状、塊状のサンゴ、二枚貝、巻貝の貝類を含む。大原石灰岩は全体にガサガ

サした多孔質で、一般に細粒の有孔虫殻を基質として、サンゴの破片を多く含む淘汰の悪い石灰岩である。北原の仲間グムイ付近ではかたい褐色土壌中に径～5mmのノジュールが分布する。ヤジャーガマ石灰岩上の風化土壌は大部分畑になっており、マンガンノジュールは表層は勿論、表層下60cmまで産出する。その他、大原石灰岩からなる久米島空港付近の風化土壌にも球状のマンガンノジュールが分布する。島の基盤は下位から

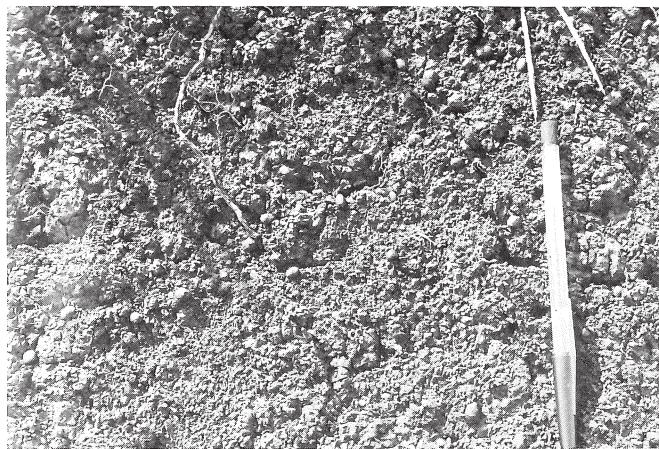


図3 図2中のマンガンノジュール包含層中に含まれる球状ノジュール。スケールは約15cm

時代未詳の島尻千枚岩層、新第三紀中新世頃のものとされるトクジム層、鮮新世の阿嘉砂岩・シルト岩層、山城凝灰岩層、宇江城安山岩層からなる。これら基盤岩類上の赤色土壌にマンガンノジュールが産出しないのは本島中部以北と同様である。

その他、先島諸島のうち宮古島、沖縄最西南端である与那国島の琉球石灰岩上の赤～黒褐色の土壌中にも球状のマンガンノジュールが産出する。

上述のように、琉球列島に産するマンガンノジュールは、海洋性のに比べて著しくサイズが小さいこと（海成：平均4～8cm）、海成ノジュールがその中心核の形態に支配され球状一橢円球状－複合状又は不規則ブドウ状であるのに比べて、当地域のいわゆる“陸成マンガンノジュール”はその殆んどが球体の単体であり、その表面の付着土を除くと、なめらかであり、海成マンガンノジュールのなめらか～粗と変化に富むのと対照的である。

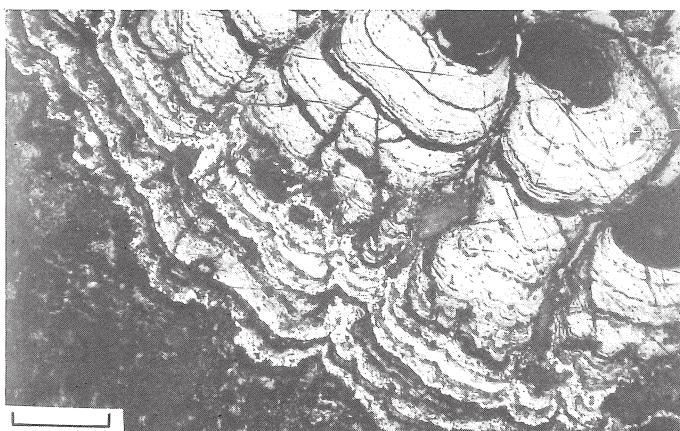


図4 中央太平洋産マンガンノジュール中の内部構造。歯状に発達したコロフォーム状構造が観察される。

スケールは0.25mm

3 陸成マンガンノジュールの内部構造

海成マンガンノジュールの内部構造は大きく分けて次の四つに分類される。(Andrushchenko and Skornyakova, 1969; Skornya-kova and Andrushchenko, 1970) 同心円状構造、(2)樹枝状構造、(3)平行層理状構造、(4)カタクラステック構造。多くの場合粘土ボール、サメの歯、あるいは変質した火成

岩類、チャートなどを核として、中心核から表層に向ってコロフォーム状構造をなす酸化物層と非酸化物層の互層が敵状に発達する（図4）。同心円状構造は中心核を球状にとり巻く球形ノジュールに多くみられ、樹枝状又はブドウ状構造は変質した火成岩類、チャート質の玉髓などを一部置換し、核から表層へと樹枝状に発達する。中には成長が断続的であること、堆積環境の著しい変化を示すカタクラスティック構造が海山産のノジュール中にみとめられる。平行葉理構造は、概して、板状のリンサン塩岩に付着したクラスト（Crust）状ノジュールに多くみられ、これらが希薄溶液からきわめてゆっくりと沈着したことを見唆する。又、酸化物層はリンサン塩と互層を形成しコロフォーム状組織を呈す。まれに、微粒子の凝集体である小球粒集合体構造も存在し、粒子同士の直接的な凝集現象がみとめられるものもある。粒子間は随伴堆積物で埋められている。

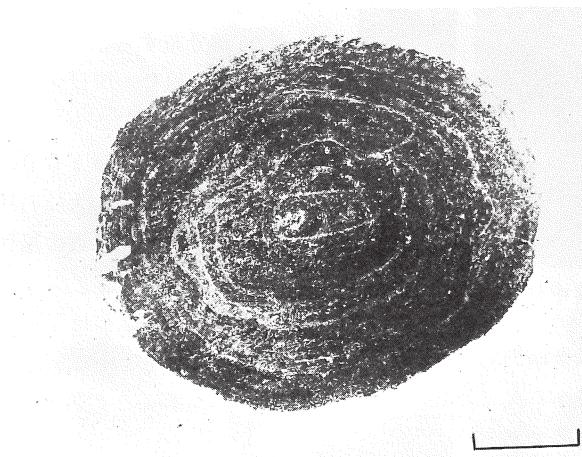


図5 同心円状に発達した陸成マンガンノジュールの内部構造。スケールは0.25cm

は断続的である。海成マンガンノジュールは、随伴する堆積物を酸化物層内にとり込んでおり、その中に自生のゼオライト、粘土鉱物が生成する。同様に、陸成マンガンノジュールの酸化物層間は周辺土壤で埋められ、その中に石英・長石類が認められる。

陸成マンガンノジュールの大半は核物質を有せず、まれにあったとしても極めて小さくかなり変質している。樹枝状構造は、海成ノジュールに比べて著しく少ない。海成ノジュール中にみられる置換作用は当地域のマンガンノジュール中には観察されない。全体的に同心円状-縞状構造であっても、そのミクロ像は葉理状ないし貝殻状-葉理状で、さまざまな鉱化度の鉄・マンガン酸化物と碎屑物との互層によって特徴づけられる。このコロフォーム状組織はゲル状酸化物が急速に凝結する環境のもとで、酸化物が核又はすでに沈着した酸化物に直接付着したというメカニズムを示唆する。

平行葉理状構造は、海洋性ノジュールではリンサン塩岩に付着したクラスト状酸化物、サメの歯のキチン基質の平滑な表面上部分をコーティングした鉱石層にみとめられる。その大部分は核又は基質との交代作用は認められない。特に、浅海産マンガンノジュールの場合はリンサン塩と鉄・マンガン酸化物との互層からなり、リン酸塩粒子は酸化物層内にも分散する。同構造は、陸成マンガンノジュールには殆んど見当らない。わずかに親ヶ原産ノジュールにおいてゲータイトと碎屑物の

一方、陸成マンガンノジュールの内部構造は、その大部分が同心円状構造を呈し（図5），酸化物層と随伴土壤が互層を形成しているのが特徴である。深海成ノジュールに比べて反射度が低く、後述するように、その大半は非晶質の鉄・マンガン酸化物からなる。反射能が低いため明確なコロフォーム状構造は少ないが、陸成マンガンノジュールの内部構造はその一つ一つの微細組織が示す如く、極めて遅い成長を示し、かつ、それ

平行葉理の互層が観察できる程度である。これは主としてマンガンノジュールの球状形態によるものと考えられる。

同様に、海成マンガンノジュール中に認められるカタクラスティック構造もまれである。海洋性マンガンノジュールにおいては、組織の一部が溶脱してなくなり、その後新しい酸化物層が古い組織を包含するように発達する。この事実は、これらノジュールの生成環境が、かららずしも一定不变でなく、一時酸化物の溶脱環境に変化したこと、その後又沈着条件が再生したことを示す。これらの組織構造は、一般に海山など湧昇流又は強い海流域のマンガンノジュール中に観察される。陸成マンガンノジュールではヤジャーガマ産ノジュール中にのみみられ、核物質は殆んど鉄・マンガン酸化物で交代され、それを同心円状構造がとり巻いて発達する。

以上、内部構造の特徴から陸成マンガンノジュールは、(1)大部分のノジュールは同心円状構造を有し、それは酸化物と碎屑物の互層からなる。(2)岩石破片などの中心核はまれであり、著しい交代作用は認められない。(3)樹枝状構造もまれに存在する。又、カタクラスティック構造も一部地域に認められることは海洋性マンガンノジュールと同じである。

このように上記の内部構造の特性から、陸成マンガンノジュールと海成マンガンノジュールの形成メカニズムは極めて類似することが窺える。特に、陸成マンガンノジュールのコロフォーム状同心円構造は海成マンガンノジュール中に広く観察でき、鉱石間はいずれも随伴堆積物で埋められている。又コロフォーム状構造の卓越性はゲル状の鉄・マンガンの結晶過程で生ずる膠質生成物に特徴的なもので、このことは陸成マンガンノジュールの大部分がゲル状酸化物の凝集作用で形成されたことを強く示唆する。又、同一葉理も場所によってかなり厚さが異なり、これは原物質の周期的かつ不均質な供給沈着に関連する。

内部構造は、海・陸成マンガンノジュールの成長速度が断続的であることを示す。海洋性マンガノジュールの成長速度に関して、大多数の研究者間で数 $\text{mm}/10^6\text{年}$ という値が支持されている。(Goldberg, 1963; Barnes & Dymond, 1967; Ku & Broecker, 1969; Somayajulu et-al, 1971; Krishnaswami & Lal, 1972)。この値は“何故海成マンガンノジュールは堆積速度が千倍も大きいその随伴堆積物に埋没されないで、その大部分が海底面に濃集分布するのか”という古くて新しい命題に何ら明確な回答を与えない。しかし、これは単なるミステリーでないと考えられる。

Nohara (1977) は海成マンガンノジュールとその随伴堆積物中の元素の挙動から、原物質の供給-即成長という仮定に謎がかくされていることを指摘した。すなわち、マンガンノジュールの主成分である鉄とマンガンの挙動は堆積物中のそれと著しく異なり、それらと相関関係にある微量成分（放射性核種を含む）は、当然その影響を受けている。それ故、マンガンノジュールを構成する物質は、その大部分が海水-海底面境界での二次的挙動過程を経ており、その結果、ノジュールの成長速度は、見かけ上小さな値を示すものと解釈される。同様な問題はその内部構造の著しい類似性から、陸成マンガンノジュールにも内包されていると考えるのがそれらの成長問題を論議する上には最も重要であろう。すなわち、陸成マンガンノジュールの内部構造中の各一枚一枚のラミナ構造が示す如く、その成長速度は不連続であり、かつ成長時の速度は急激であろう。しかし、原物質の沈着成長過程はこれらの中にふくまれる元素の統成作用の影響を受けており、これは、見かけ上ノジュールの成長速度を小さくする作用する。

4. 陸成マンガンノジュールの鉱物組成

海成マンガンノジュールの鉱物学的研究はノジュールの発見に遅れること約80年後の1950年にはじまる。Buser et al (1954), Buser & Grütter (1956), Buser (1959)は海成マンガンノジュールのX線回折データから 10 \AA -manganite, 7 \AA -manganite, 2.4 \AA -manganiteの三種を報告した。その後、多くの研究結果 10 \AA -manganiteはtodorokite, 7 \AA -manganiteはbirnessiteに対応し、 2.4 \AA -manganiteは $\delta-\text{MnO}_2$ 又はbirnessiteの二次回折線であることが次第に明らかになってきた (Bricker, 1965; Manheim, 1965; Burns & Fuerstenau, 1966; Barnes, 1967; Andrushchenko & Skornyakova, 1969; Cronan & Tooms, 1969; Price & Calvert, 1970; Glasby, 1972)。しかしながら、birnessite中に $\delta-\text{MnO}_2$ を含めるか否かについてはまだ解決されていない。

todorokite ($\text{Na, Ca, K, Mn}^{2+}$) $(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は海成マンガンノジュールの普遍的な鉱物の一つである。同鉱物はbirnessiteやgoethite, モンモリロナイトと連晶をなし鉄・マンガン水酸化物・酸化物の微粒なコロフォーム状構造中に認められる。顕微鏡下では高い反射能、明瞭な異方性および弱い複反射などで特徴づけられる。一般に太平洋においては、銅・ニッケル高含有量のノジュール中に卓越する。

birnessite ($\text{Ca}_{0.3}\text{Na}_{0.7}\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$) は酸化物中で、ゼオライトや粘土鉱物と緊密に癒着共生し、コロフォーム状およびブドウ状構造中に微細な互層縞をつくっている。多くの場合、 7 \AA 付近に明確なピークを有するノジュールは少なく、 4.2 \AA と 1.4 \AA 付近に弱いブロードなピークを持つ。境下ではtodorokiteよりも弱い反射能を示し、殆どの場合隠微晶質であるのが特徴

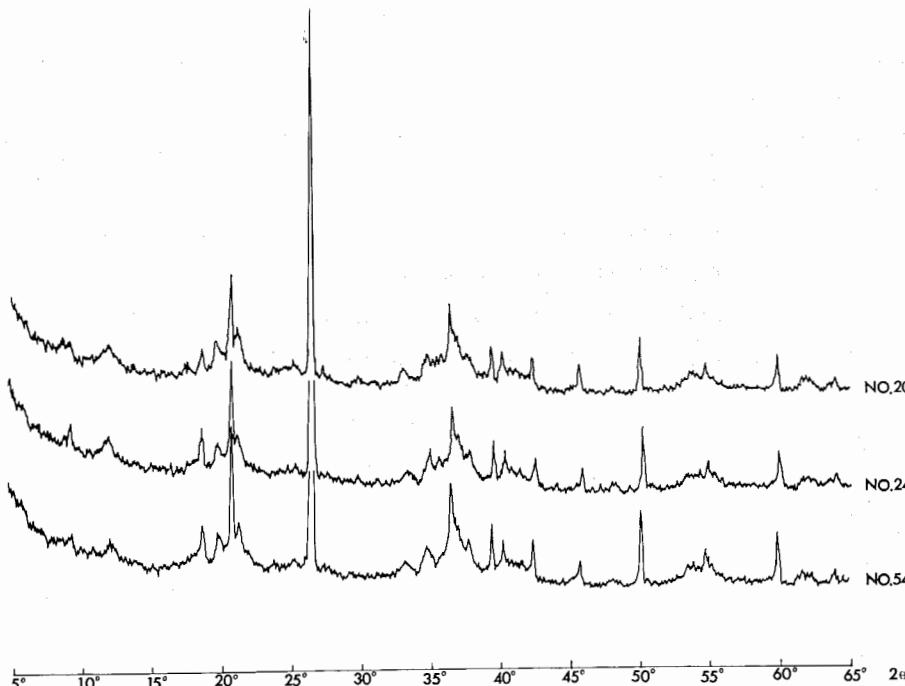


図6 陸成マンガンノジュールのX線回折図。 9° 付近と 12° 付近の弱いピークがそれぞれtodorokiteとbirnessiteに相当する。他の主要ピークは石英である。

的である。

主要な鉱物の一つとして goethite が上げられる。goethite は上記の todorokite や birnessite と緊密な連晶をなし、いくつかの構造中の一つのラミナ中にわずかにうすい層を形成して存在するのが一般的である。しかし、量的にはその大部分が無定形であるため、普通の X 線回折で同定するのは困難である。

陸性マンガンノジュールの鉱物組成は、上記の海成マンガンノジュールを構成する鉱物からなるが、海洋性のに比べてより非晶質で、結晶質なのは量的に少ない。図 6 に陸成マンガンノジュールの X 線回折パターンを示す。図から明らかのように、陸成マンガンノジュールの酸化物は殆んどが非晶質であるが、中にはわずかに結晶質の todorokite と birnessite 又は δ -MnO₂ が存在する。陸成マンガンノジュールの鉱物特性は、いわゆる碎屑性起源である石英が圧倒的に多いことである。境下での組織観察では、結晶質の高い酸化物層には透明鉱物の介存はほとんどみられないことから大部分の石英、若干の長石、粘土鉱物は酸化物間を埋めている隨伴土壤に由来するものと考えられる。

マンガンノジュールの生成環境に関してまだ論議的である。O : Me 比から Manheim (1965) は低酸化度をもつ鉱物が深海よりも浅海又は沿岸近くに生成することを報告した。同様に、Price (1967), Price & Calvert (1970) も Mn²⁺, Mn³⁺ を含む todorokite が深海よりも浅海に生成することを指摘した。一方、Barnes (1967) は太平洋のマンガンノジュールの鉱物学的研究から todorokite が birnessite よりも深海産に多いことを見出した。しかし、得られた結果は酸素分圧の圧力依存性や生成自由エネルギーからの予測に反したため、彼は酸化物の生成時における部分モル容量の体積変化の重要性を強調するにとどまった。Cronan & Tooms (1969) も、同様に生成時の深度と鉱物組成とのある種の関係を見いだし、鉱物組成の相違は生成環境の酸化度合の相違を反映していると結論した。

他方、Glasby (1972) はインド洋産ノジュールの研究から、浅海・大陸縁辺域ノジュールは、todorokite に富み、birnessite は深海ノジュールの主要な鉱物相であることを見いだした。そして、反応速度や続成作用よりも堆積環境の酸化環元電位がマンガンノジュールの鉱物組成を決定する主要な因子あると指摘した。しかし、Nohara & Nasu (1977) が明らかにしたように、同一酸化物層中に todorokite と birnessite は共生関係にあり、必ずしも二つの鉱物種に明確な環境的差異を示すような分布傾向はみられないと、海山など堆積物と直接的に関係ない地域におけるマンガンノジュール中でも同二種鉱物相の共生がみられることなどから、これまでに主張された因子等が決定的なものであるとは考え難い。図 7 はマンガン酸化物の 25 °C, 一気圧下での pE - pH ダイアグラムである。図から明らかのように、少なくともマンガン酸化物の鉱物種で自然環境下での生成鉱物は Mn₃O₄ や MnOOH 又は Mn(OH)₂ であり、圧力効果を考慮しても平衡理論から推定される鉱物相 todorokite や birnessite は海洋環境下で生成しない (Crerar & Barnes, 1974)。陸成マンガンノジュールの生成環境として大略 25 °C, 一気圧下での反応をマンガン酸化物の生成条件とすれば、pE - pH ダイアグラムから明らかのように、todorokite や birnessite が容易に生成しないことは単に堆積環境の酸化環元電位のみが、陸成マンガンノジュールの鉱物組成をコントロールする重要な因子でないことを暗示する。

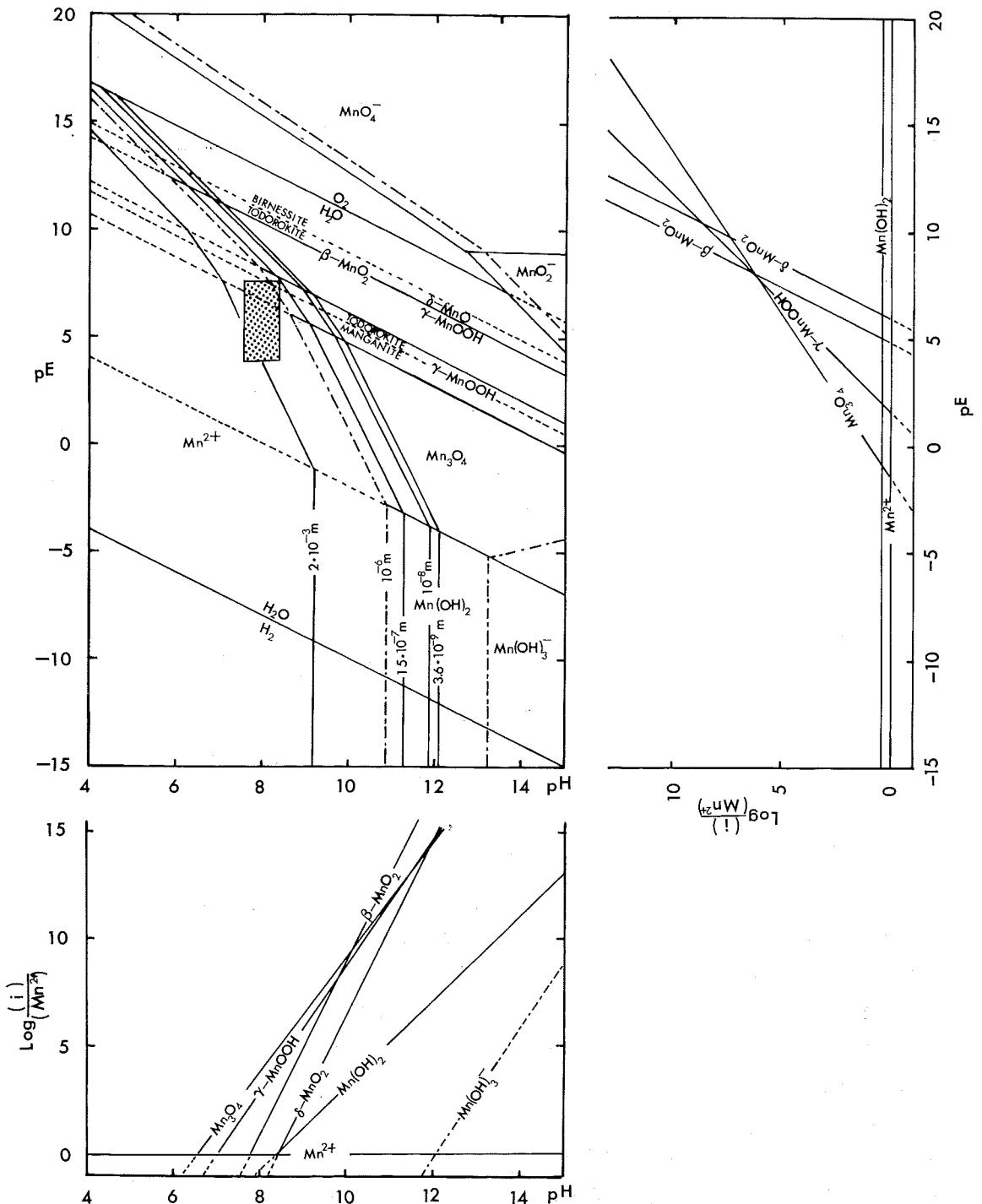


図7 25°C, 1気圧下でのMn-O₂-H₂Oダイアグラム。黒点の枠内は海洋環境下の範囲を示す。

5. 陸成マンガンノジュールの化学組成

マンガンノジュール、とりわけ海洋性マンガンノジュールが、研究者のみならず多くの人々の興味をひきつけた最大の理由はその中に含まれている銅、ニッケル、コバルトなどの有用金属の異常な濃集であった。陸成マンガンノジュールも海成マンガンノジュールと同じく鉄、マンガンを主成分とし、微量元素を随伴する赤褐色土壤よりも濃集している。表1に海成、湖成マンガンノジュールと共に陸成マンガンノジュールの化学組成の一部を示す。海洋性マンガンノジュール中のマンガン含有量は1.4～43%と場所によって大きく変動するが、その平均値は概して13～25%である(Mero, 1965; Skornyakova, 1965; Cronan & Tooms, 1969; Skornyakova & Andruschenko, 1970; Nohara, 1977)。マンガン含有量は大陸縁辺部から外洋に向って濃集し、20%を越える地域は赤道をはさんで太平洋の北熱帯地域と南太平洋の南東部にみられる。30%をこすマンガン含有量はカリフォルニア半島にそう地域とガラパゴス諸島のマンガンノジュール中にみられる。太平洋の赤道帯と縁辺区域ではノジュール中のマンガン含有量は減少する。鉄の含有量は0.83から27%の間にあり、平均15%前後である。鉄の含有量の分布はマンガンの場合とほとんど正反対の傾向を示す。鉄含有量は太平洋の縁辺域から中央遠洋域に向って減少する。

マンガンノジュール中の微量元素も、その含有量がかなり変化することが多くの調査研究の結果明らかにされてきた。ノジュール中のニッケル含有量は0.04～2.3%，平均0.7%前後である。ニッケル同様、ノジュールに濃集している銅の含有量は0.01～2.1%，約0.4%の平均含有量である。これら二つの元素の含有量の分布と変化には多くの共通点がみられる。すなわち、これらの元素の濃集は大陸縁辺から遠洋域に向って増加し、それらの高濃度の分布はマンガンと同様、北熱帯地域中央部および南東部にみられる。これらの元素の挙動が、マンガンノジュールの形成時にマンガンと同じ規則性に従っていることを証明している(Nohara, 1977)。コバルトの最大濃度(1%以上)はマーシャル諸島、ソシエテ諸島地域にみられる。一般に高濃度含有量は太平洋中央海嶺、天皇海山など海山域、海台のリン酸塩岩を伴うマンガンノジュール中にみられる。

陸成マンガンノジュールは、主成分は勿論のこと、その中にふくまれる微量元素—それらの絶対

Table 1. Chemical compositions of manganese nodules occurred in the different environments(Fe,Mn in %, and others in ppm).

	Terrigenous		$\text{Me}_n/\text{Me}_s^*$	Marine		$\text{Me}_n/\text{Me}_s^*$	Lake **
	soil	nodule		sediment	nodule		
Fe	6.88	6.12	0.9	4.88	11.50	2.4	35.63
Mn	0.04	12.37	309	0.50	22.45	42	4.73
Cu	29	49	1.7	393	5200	13	40
Pb	36	989	27	12	464	39	27
Zn	154	79	0.5	156	666	4.3	50
Ni	71	171	2.4	180	6919	38	40
Co	13	831	64	89	3289	36	80

* elements ratios in nodule vs. in associated soil or sediment.

** Swedish lake from Manheim (1965).

含有量は低いが、多くの面でも多くの共通点を有する。表1に海・陸マンガンノジュールの平均化学組成と共にその随伴堆積物、湖成マンガンノジュールの組成を示す。マンガンノジュール中における諸元素の濃縮係数から比較すると、陸成マンガンノジュール中の $Mn_{\text{node}} / Mn_{\text{sed.}}$ 比は約300であり、海成ノジュールのそれは45である。一方、陸成ノジュールの $Fe_{\text{node}} / Fe_{\text{sed.}}$ 比はほとんど1に近く、海成のは2である。微量元素の中で、陸成ノジュール中の銅・ニッケル量は低く、随伴土壌に対する濃縮度は1.7～2.4とかなり小さい（海成ノジュール中のそれは10～22とこれらの元素の異常濃集を示す）。これに反して鉛とコバルトは濃縮係数が64（Co）、27（Pb），と海成ノジュールに比べて異常に大きい。Znのそれは0.5程度で海成ノジュールとその随伴堆積物との関係比より小さい。陸成マンガンノジュールの化学組成は湖成マンガンノジュールのそれとは著しく異なる。特に主成分である鉄とマンガン含有量が陸成ノジュール中のと逆関係にあり、 Mn / Fe が極端に小さい値を示す。

各元素間の相関関係から、陸成マンガンノジュールと海成マンガンノジュール間の化学的特性を明らかにすることが出来る。図8に主成分であるマンガンと $\Sigma (Cu + Ni + Zn)$ の関係を示す。図はこれらの元素間が正相関係にあることを示し、この関係は海成ノジュール中にもみられる（Goldberg; 1954; Riley & Shinnaseni, 1958; Wills & Ahrens, 1962; Cronan & Tooms, 1968; 1969; Nohara, 1977）。一般に、海成マンガンノジュール中の相関関係は、 $Mn - Cu - Ni - Zn - Mo - Fe - Pb - Co - Ti$ 間に正相関係がみとめられる。特に主成分であるMnとFeは負の相関を示し、その度合は堆積環境を反映して沿岸成、海山産ノジュール中で高い。

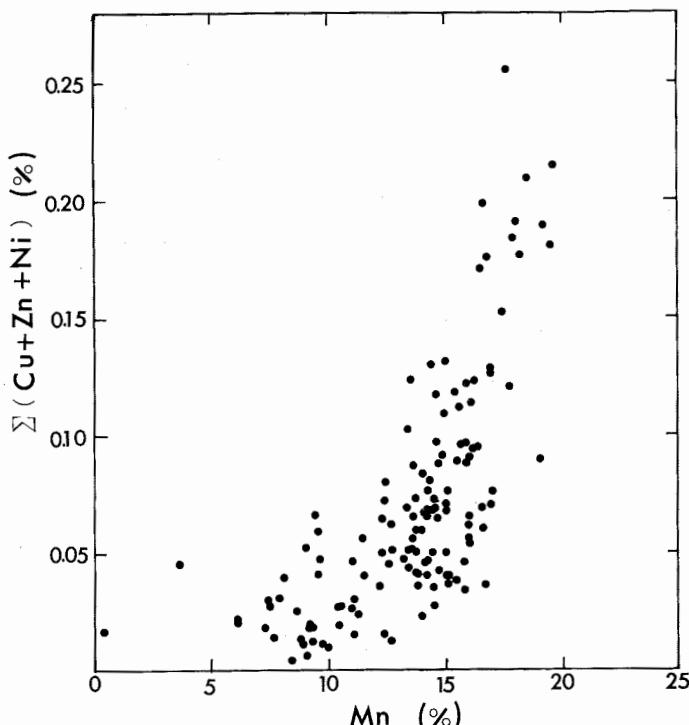


図8 陸成マンガンノジュール中のMnと $\Sigma (Cu + Zn + Ni)$ の相関関係、海成のと同じく、正の相関関係にある。

陸・海成マンガンノジュール間の著しい対照性であり、かつ、重要な相違点を Fe 対 Mn の相関関係は教えてくれる。即ち、海成ノジュール中のそれは負であるのに対し、陸成マンガンノジュール中では正の相関関係を示すことである。これは少なくとも内部構造から推定されるメカニズムの類似性の一部を否定する材料の一つであるように推定される。この問題の詳しい論議は別にゆずる（Nohara, 準備中）。また、AIが海成ノジュールに比べて異常に濃集していること、粘土鉱物、石英などが碎屑物としてかなりノジュール中にとり込まれていることなど、各元素の挙動と共に陸成ノジュールと海成ノジュール間の類似性、相違点を、今後、更に詳しく検討することが望まれる。

6. まとめ

沖縄諸島における琉球石灰岩上の表層土壤中に包含される“陸成マンガンノジュール”について、その一般的産状・形態・内部構造・鉱物組成・化学組成について、海成マンガンノジュールと対比させながらそれらの概要をまとめた。

陸成マンガンノジュールは、島尻層群を不整合に覆う琉球石灰岩と総称される那覇石灰岩、読谷石灰岩、牧港石灰岩上の風化土壤の表層又は層内に産出する。多くの場合ノジュールは表面に露出するが、読谷村大木のように、ある一定の深さに帶状に分布する地域もある。これらノジュールの形態は球状-楕円球状である。大きさは数mmのが圧倒的であるが、中には2~3cm大的もみられる。

主要な内部構造は同心円状コロフォーム構造である。この縞状コロフォーム構造は、少なくとも、陸成マンガンノジュールはゲル状酸化物の沈澱付着の過程で形成されたことを示唆する。

鉱物組成の中で、主要なマンガン鉱物は todorokite と birnessite であるが、結晶質は少なく、大部分は非晶質である。鉄鉱物の中で goethite は量的に少なく、境下では limonite と共生関係にある。このように、陸成マンガンノジュールの鉱物組成は、大部分は非晶質であるが、海成ノジュールのそれと本質的に同じ鉱物相からなる。

化学組成の面からながめると、主成分・微量元素とも海成マンガンノジュールに類似する。Mn含有量は 5~20% と大きく変動する。Fe 含有量は 5~10% 前後であり、マンガンと正の相関をなす。海成マンガンノジュールと比べて、著しい化学的特性は Pb, Co の含有量が異常に高濃度であることである。これらの元素は随伴堆積物に対する濃縮係数も大きく、特にこれらの元素と正の相関関係にある Fe の含有量が少ないと共に特徴的である。更に、Fe 含有量はその随伴堆積物と何ら大差ないことである。この事実は Mn と Fe 間の正の相関（海成マンガンノジュール中では負の相関関係を示す）と相俟って、形成メカニズムに重要なヒントを与えるものと期待される。

このように、陸成マンガンノジュールと海成マンガンノジュールは多くの類似点を有しながらも個々の問題点ではいくつかの相違点を内蔵する。今後の問題点として、陸成マンガンノジュールの成因は無論のこと、ノジュールの生成環境の地質学的・鉱物学的・地球化学的側面からの詳細な研究が待たれる。

Terrigenous manganese nodules—its morphological, mineralogical and geochemical characteristics

Masato NOHARA * and Itsuro OSHIRO **

* Marine Geology Department, Geological Survey of Japan, Kawasaki 213.

** Okinawa Prefectural Museum, Naha

Abstract-Manganese nodules presented in weathering soils in Okinawa Islands are morphologically spheroidal to ellipsoidal with smooth surface. Their size vary from n mm to 2–3 cm in diameter. The predominant internal feature is colloformic zonal structure which suggests that iron-manganese oxides may be coagulated from gel-states.

Although most of terrigenous manganese nodules are mineralogically amorphous, poor crystalline todorokite and birnessite are major manganese minerals as same as in marine manganese nodules.

Of chemical compositions,Mn contents are markedly variable, ranging 5% to 20%. Fe contents vary from 5% to 10% which are similar to those in the associated soils. Terrigenous manganese nodules are remarkably enriched in Pb and Co compared with those in marine manganese nodules. Their concentration coefficents, Me nodule/Me associated soil, are 64 and 27, showing the remarkable concentration in nodules. On the other hand, Zn is richer in the associated soils than in manganese nodules.

参 考 文 献

- Andruschenko, P. F. and Skornyakova, N. S., 1969: The textures and mineral composition of iron-manganese concretions from the Pacific Ocean. *Oceanology*, **9**, 229-242.
- Barnes, S. S., 1967: Minor element composition of ferromanganese nodules. *Science*, **157**, 63-65.
- and Dymond, J. R., 1967: Rates of accumulation of ferromanganese nodules. *Nature*, **213**, 1218-1219.
- Bricker, O. P., 1965: Some stability relations in the system Mn-O₂-H₂O at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Miner.* **50**, 1296-1354.
- Burns, R. G. and Fuerstenau, D. W., 1966: Electron probe determination of inter-element relationships in manganese nodules. *Am. Miner.*, **51**, 895-902.
- Buser, W., 1959: The nature of the iron and manganese compounds in manganese nodules. *Prér. Int. Oceanogr. Congr.*, **1**, 962-963.
- and Grüttner, A., 1956: Über die Natur der Manganknollen. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, **36**, 49-62.
- , Graf, P. and Feitknecht, W., 1954: Beitrag zur Kenntnis der Mangan (II)-Manganite und des δ-MnO₂. *Helv. Chim. Acta*, **37**, 2322-2333.
- Crerar, D. A. and Barnes, H. L., 1974: Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 279-300.
- Cronan, D. S. and Tooms, J. S., 1968: A microscopic and electron probe investigation of manganese nodules from the Northwest Indian Ocean. *Deep-sea Res.*, **15**, 215-223.
- and ————— 1969: The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Oceans. *Ibid.*, **16**, 335-359.
- Glasby, G. P., 1972: The mineralogy of manganese nodules from a range of marine environments. *Mar. Geol.*, **13**, 57-72.
- Goldberg, E. D., 1954: Marine geochemistry, 1. Chemical scavengers of the sea.. *J. Geol.*, **62**, 249-265.
- , 1963: Mineralogy and chemistry of marine sedimentation. In, Shepard (ed.), *Submarine Geology*. Harper and Row, New York, N. Y., 2nd ed., pp. 436-446.
- Krishnaswami, S. and Lal, D., 1972: Manganese nodules and budget of trace solutions in Oceans. *Proc. Nobel Symp.*, 20th, pp. 307-320.
- Ku, T. L. and Broecker, W. S., 1969: Radiochemical Studies on manganese nodules of deep sea origin. *Deep-Sea Res.*, **16**, 625-637.

- Manheim, F. T., 1965: Manganese-iron accumulations in the shallow marine environment. In, Symposium on Marine Geochemistry. Occas. Publ. Narragansett Mar. Lab., Univ. Rhode. Island, **3**, 217–276.
- Mero, J. L., 1965: The Mineral Resources of the Sea. Elsevier, Amsterdam, 312pp.
- Nohara, M., 1977: The geochemistry of manganese nodules from the Pacific Ocean. *J. Geol. Soc. Japan*, **83**, 267–276.
- and Nasu, N., 1977: Mineralogical and geochemical characteristics of manganese nodules from the Suiko Seamount, Northwestern Pacific Ocean 1—Some problems concerning the mineralogy. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **28**, 351–358.
- 大城逸朗・野原昌人, 1976: 琉球列島の表層土壤に含まれるマンガン塊. 地質ニュース. №260, 16–23.
- Price, N. B., 1967: Some geochemical observations on manganese-iron oxide nodules from different depth environments. *Mar. Geol.*, **5**, 511–538.
- and Calvert, S. E., 1970: Compositional variation in Pacific Ocean ferro-manganese nodules and its relationship to sediment accumulation rates. *Ibid.*, **9**, 145–171.
- Rilay, J. P. and Sinhaseni, P., 1958: Chemical composition of three manganese nodules from the Pacific Ocean. *J. Mar. Res.*, **17**, 466–482.
- Skornyakova, N. S. and Andruschenko, P. F., 1970: Ferro-manganese nodules in the Pacific Ocean. In, Bezrukov (ed.), Pacific Ocean, **5**, 202–268, Nauka, Moscow (in Russian).
- Somayajulu, B. L. K., Heath, G. R., Moore, T. C. and Cronan, D. S., 1971: Rates of accumulation of manganese nodules and associated sediment from the equatorial Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 621–624.
- Wills, J. P. and Ahrens, L. H., 1962: Some investigations on the composition of manganese nodules, with particular reference to certain trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 751–764.